

CORRECTED
VERSION*

CORRECTED
VERSION**



PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁵ : C01B 33/18, 33/34, B01J 29/02, 29/28		A1	(11) International Publication Number: WO 94/13584
(21) International Application Number: PCT/US93/12038 ⁶		(43) International Publication Date: 23 June 1994 (23.06.94)	
(22) International Filing Date: 10 December 1993 (10.12.93)		(81) Designated States: CA, FI, JP, KR, RU, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Priority Data: 07/991,872 16 December 1992 (16.12.92) US 08/141,142 21 October 1993 (21.10.93) US		Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>	
(71) Applicant: CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY, a division of CHEVRON U.S.A. INC. [US/US]; P.O. Box 7141, San Francisco, CA 94120-7141 (US).			
(72) Inventor: MILLER, Stephen, J.: 520 45th Avenue, San Francisco, CA 94121 (US).			
(74) Agents: KLAASSEN, Alan, W. et al.; Chevron Corporation, Law Department, P.O. Box 7141, San Francisco, CA 94120-7141 (US).			

(54) Title: PREPARATION OF ALUMINOSILICATE ZEOLITES

(57) Abstract

A method is disclosed for preparing a crystalline aluminosilicate zeolite from a reaction mixture containing only sufficient water so that the reaction mixture may be shaped if desired. In the method, the reaction mixture is heated at crystallization conditions and in the absence of an external liquid phase, so that excess liquid need not be removed from the crystallized material prior to drying the crystals.

* (Referred to in PCT Gazette No. 02/1995, Section II)

** (Referred to in PCT Gazette No. 13/1995, Section II)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-509452

(43) 公表日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 1 B 39/02		7202-4G	C 0 1 B 39/02
B 0 1 J 29/06		9538-4D	B 0 1 J 29/06
29/068		9538-4D	29/068

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願平6-514436
(86) (22) 出願日 平成5年(1993)12月10日
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)6月15日
(86) 国際出願番号 PCT/US 93/12038
(87) 国際公開番号 WO 94/13584
(87) 国際公開日 平成6年(1994)6月23日
(31) 優先権主張番号 07/991, 872
(32) 優先日 1992年12月16日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 08/141, 142
(32) 優先日 1993年10月21日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 シェブロン ユー. エス. エー. インコー
ポレイテッド
アメリカ合衆国 94120-7141 カリフォルニア州 サンフランシスコ, ポスト オ
フィス ボックス 7141
(72) 発明者 ミラー, スチーブン ジェイ.
アメリカ合衆国 94121 カリフォルニア州
サン フランシスコ, フォーティフィフス
アベニュー 520
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミノ珪酸塩ゼオライトの製造

(57) 【要約】

反応混合物を、希望するならば、成形できるだけの充分な水を含む反応混合物から結晶質アルミノ珪酸塩ゼオライトを製造する方法が開示されている。この方法では、反応混合物を結晶化条件で、外部からの液体相の非存在下に加熱し、従って、結晶化物質から、それら結晶を乾燥する前に過剰の液体を除去する必要はない。

【特許請求の範囲】

1. a. 少なくとも一種類のシリカ活性源、任意に少なくとも一種類のアルミナ活性源、結晶質ゼオライトを形成することができる有機テンプレート剤、及び混合物を成形するのに十分な水からなる反応混合物を調製し、そして

b. 前記反応混合物を結晶化条件で、外部からの液体相の非存在下、ゼオライトの結晶を含む結晶化物質を形成するのに十分な時間加熱する、
ことからなり、然も、前記ゼオライト結晶が12より大きなシリカ／アルミナモル比を有する、結晶質ゼオライトの製造方法。

2. 反応混合物が、結晶化中、約5以下の水／シリカモル比を有する、請求項1に記載の方法。

3. 反応混合物が、結晶化中、約1～約4の水／シリカモル比を有する、請求項2に記載の方法。

4. ゼオライトが1より大きな束縛指数を有する、請求項1に記載の方法。

5. 結晶化物質内のゼオライト結晶が、10 μ より小さな結晶子粒径を有する、請求項1に記載の方法。

6. 結晶化物質内のゼオライト結晶が、1.0 μ より小さな結晶子粒径を有する、請求項5に記載の方法。

7. 結晶化物質が、約50重量%より多くの結晶質ゼオライトを含有する、請求項1に記載の方法。

8. 結晶化物質が、約90重量%より多くの結晶質ゼオライトを含有する、請求項7に記載の方法。

9. 反応混合物が添加種子結晶を含まない、請求項1に記載の方法。

10. 結晶質ゼオライトがZSM-5である、請求項1に記載の方法。

11. 結晶質ゼオライトが β ゼオライトである、請求項1に記載の方法。

12. 結晶質ゼオライトがZSM-12である、請求項1に記載の方法。

13. 結晶質ゼオライトがシリカライトである、請求項1に記載の方法。

14. 結晶質ゼオライトがSSZ-35である、請求項1に記載の方法。

15. 反応混合物が次のモル組成範囲：

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 12 \sim \infty \\ \text{M}^+/\text{SiO}_2 &= 0 \sim 1 \\ \text{R}/\text{SiO}_2 &= 0 \sim 0.5 \\ \text{OH}^-/\text{SiO}_2 &= 0.05 \sim 0.4 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 0.5 \sim 5\end{aligned}$$

(式中、 M^+ はアルカリ陽イオンであり、 R はテンプレート剤である)を有する、請求項1に記載の方法。

16. 反応混合物が次のモル組成範囲：

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 12 \sim \infty \\ \text{M}^+/\text{SiO}_2 &= 0.03 \sim 0.5 \\ \text{R}/\text{SiO}_2 &= 0.01 \sim 0.3 \\ \text{OH}^-/\text{SiO}_2 &= 0.05 \sim 0.3 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 1 \sim 4\end{aligned}$$

(式中、 M^+ はアルカリ陽イオンであり、 R はテンプレート剤である)を有する、請求項15に記載の方法。

17. 反応混合物が、更に少なくとも一種類の活性アルミナ源を含む、請求項1に記載の方法。

18. 反応混合物を加熱する工程で形成されたゼオライト結晶が、12～約5000の範囲のシリカ/アルミナモル比を有する、請求項17に記載の方法。

19. 反応混合物が、更に少なくとも一種類の第VIII族金属活性源を含む、請求項1に記載の方法。

20. 第VIII族金属が、白金、パラジウム、及びそれらの組合せから選択される、請求項19に記載の方法。

21. 請求項20に記載の方法により製造された結晶質ゼオライト

22. a. 少なくとも一種類のシリカ活性源、任意に少なくとも一種類のアルミナ活性源、結晶質ゼオライトを形成することができる有機テンプレート剤、及び混合物を成形するのに十分な水からなる反応混合物を調製し、

b. 前記反応混合物を成形粒子に形成し、そして

c. 前記成形粒子を結晶化条件で、外部からの液体相の非存在下、前記成形粒

子内でゼオライトの結晶を形成するのに十分な時間加熱する、

ことからなり、然も、前記ゼオライト結晶が 12 より大きなシリカ／アルミナモ
ル比を有する、成形結晶質ゼオライトの製造方法。

23. 成形粒子が、結晶化中、約 5 以下の水／シリカモル比を有する、請求項
22 に記載の方法。

24. 成形粒子が、結晶化中、約 1 ～約 4 の水／シリカモル比を有する、請求
項 23 に記載の方法。

25. ゼオライトが 1 より大きな束縛指数を有する、請求項 22 に記載の方法
。

26. ゼオライト結晶が、10 μ より小さな結晶子粒径を有する、請求項 22
に記載の方法。

27. ゼオライト結晶が、1.0 μ より小さな結晶子粒径を有する、請求項 2
6 に記載の方法。

28. 結晶化ゼオライトを含む成形粒子が、約 50 重量% より多くの結晶質ゼ
オライトを含有する、請求項 22 に記載の方法。

29. 結晶化ゼオライトを含む成形粒子が、約 90 重量% より多くの結晶質ゼ
オライトを含有する、請求項 28 に記載の方法。

30. 反応混合物が添加種子結晶を含まない、請求項 22 に記載の方法。

31. 結晶質ゼオライトが ZSM-5 である、請求項 22 に記載の方法。

32. 結晶質ゼオライトが β ゼオライトである、請求項 22 に記載の方法。

33. 結晶質ゼオライトが ZSM-12 である、請求項 22 に記載の方法。

34. 結晶質ゼオライトがシリカライトである、請求項 22 に記載の方法。

35. 結晶質ゼオライトが SSZ-35 である、請求項 22 に記載の方法。

36. 反応混合物が次のモル組成範囲：

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 12 \sim \infty$$

$$\text{M}^+ / \text{SiO}_2 = 0 \sim 1$$

$$\text{R} / \text{SiO}_2 = 0 \sim 0.5$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.05 \sim 0.4$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0.5 \sim 5$$

(式中、 M^+ はアルカリ金属陽イオンであり、 R はテンプレート剤である)

を有する、請求項22に記載の方法。

37. 反応混合物が次のモル組成範囲：

$$SiO_2 / Al_2O_3 = 12 \sim \infty$$

$$M^+ / SiO_2 = 0.03 \sim 0.5$$

$$R / SiO_2 = 0.01 \sim 0.3$$

$$OH^- / SiO_2 = 0.05 \sim 0.3$$

$$H_2O / SiO_2 = 1 \sim 4$$

(式中、 M^+ はアルカリ金属陽イオンであり、 R はテンプレート剤である) を有する、請求項36に記載の方法。

38. 成形結晶質ゼオライトが、約1/64インチ～約1/2インチの断面直径を有する球状又は円柱状粒子である、請求項22に記載の方法。

39. 成形結晶質ゼオライトが、直径が約1/32インチ～約1/4インチの断面直径を有する球状又は円柱状粒子である、請求項36に記載の方法。

40. 反応混合物が少なくとも一種類のアルミナ活性源を含み、反応混合物中のシリカ／アルミナモル比が12～約5000の範囲にある、請求項22に記載の方法。

41. 反応混合物を加熱する工程で形成されたゼオライト結晶が、12～約5000の範囲のシリカ／アルミナモル比を有する、請求項22に記載の方法。

42. 反応混合物が、更に少なくとも一種類の第VIII族金属活性源を含む、請求項22に記載の方法。

43. 第VIII族金属が、白金、パラジウム、及びそれらの組合せから選択される、請求項42に記載の方法。

44. 請求項43に記載の方法により製造された結晶質ゼオライト。

【発明の詳細な説明】

アルミノ珪酸塩ゼオライトの製造

〔技術分野〕

本発明は、反応混合物を希望の形へ成形するのに充分なだけの水を含む反応混合物から結晶質アルミノ珪酸塩ゼオライトを製造する方法に関する。

〔背景技術〕

分子篩は商業的に重要な種類の結晶質物質である。それらは明確なX線回折像によって示される秩序のある気孔構造を有する明確な結晶構造を有する。その結晶構造は夫々の種類に特徴的な空洞及び気孔を定める。天然及び合成の結晶質分子篩は、触媒及び吸着剤として有用である。各分子篩の吸着性及び触媒性は、一つにはその気孔及び空洞の大きさによって決定される。従って、特定の用途に対する特定の分子篩の有用性は、少なくとも部分的にその結晶構造に依存する。分子篩は、それらの独特な篩分け特性と共にそれらの触媒性のために、ガスの乾燥及び分離及び炭化水素転化の如き用途で特に有用である。用語「分子篩」とは、固定した開口網状構造を有し、通常結晶質であり、一種類以上の成分を選択的に吸蔵することにより炭化水素或は他の混合物を分離するのに用いることができ、或は接触転化工程で触媒として用いることができる、本発明により製造された物質を指す。

結晶質ゼオライトを製造する従来の方法は、過剰の液体中で微細な結晶を生じ、それら結晶化したゼオライトをその液体から分離しなければならないのが典型的である。その液体は、今度は再使用するために処理するか、さもなければ廃棄しなければならないが、それは潜在的に有害な環境問題を生ずる。粉末ゼオライトを含む商業的に有用な触媒物質を製造することも、通常付加的な結合及び成形工程を必要とする。典型的には、結晶化されたままのゼオライト粉末を、結合剤材料と混合し、次に押出し、凝集、噴霧乾燥等のような方法を用いて成形粒子又は凝集物に成形しなければならない。これらの結合及び成形工程は、ゼオライト物質を含む触媒製造の複雑性を著しく増大する。それら付加的工程は、そのように結合

及び成形されたゼオライトの触媒性能に悪影響を与えることもある。

結晶質ゼオライトは、結晶構造についての考察に基づき、二つの一般的種類に分けることができる。一つの種類には、結晶格子中、典型的に 12 より小さい $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有するゼオライトが含まれ、それらは従来有機テンプレート剤 (templating agent) を用いずに製造されている。これらゼオライトの多くも、ソーダライト構造を有し、約 $15\text{TO}_2/1000\text{\AA}^3$ より小さな四面体原子密度を有する。これらの一般的特性を有するゼオライトには、例えば、ゼオライト A、N-A、ZK-4、フォージャサイト、X、Y、ZK-5、及び ρ が含まれる。

ばらばらな粒子としてこの種の結晶質ゼオライトを製造するために多くの方法が提案されている。例えば、ハウエル (Howell) その他による米国特許第 3, 119, 660 号明細書には、アルカリ金属酸化物を含む水性反応混合物中で粘土粒子の前成形物を反応させることにより結晶質金属アルミノ珪酸塩ゼオライトを製造する方法が教示されている。ゼオライト種子結晶を含むことがある成形物体からゼオライトをアルカリ溶液中で製造する同様な方法が、プライアー (Pryor) その他による米国特許第 4, 424, 144 号明細書、ブラウン (Brown) その他による米国特許第 4, 235, 753 号明細書、ランデル (Rundell) その他による米国特許第 3, 777, 006 号明細書、タッガート (Taggart) その他による米国特許第 3, 119, 659 号明細書、ハインゼ (Heinze) その他による米国特許第 3, 773, 690 号明細書、サクラダ (Sakurada) その他による米国特許第 4, 977, 120 号明細書、及び英国特許出願第 2, 160, 517A 号明細書にも教示されている。米国特許第 3, 094, 383 号明細書は、外部水性液体相と接触させないが、混合物の脱水を防ぐような条件下で、均一な反応混合物を熟成することにより A 型ゼオライトを製造する方法を教示している。英国特許第 1, 567, 856 号明細書には、メタカオリン粉末と水酸化ナトリウムとの押し出し混合物を加熱することにより、ゼオライト A を製造する方法が記載されている。

チ (Chi) その他による米国特許第 4, 058, 586 号明細書には、添加した粉末ゼオライトを含む成形粒子内でゼオライトを結晶化するための方法が記載

されており、この場合成形粒子は結晶化に必要な液体の全てを与える。チその他に

よる方法を用いれば、アルカリ性水溶液中で粒子を結晶化させる必要はない。

ベルデュイジン (Verduijn) は、WO 92/12928の中で、シリカ結合押出しゼオライトを、ヒドロキシイオンを含むイオン性水溶液中で熟成することにより、結合剤を含まないゼオライト凝集物を製造する方法を教示している。ベルデュイジンの記載によれば、押出し物中にゼオライト結晶が存在することが、強い結晶質ゼオライト押出し物を製造するのに必須である。ベルデュイジンその他は、EPO A1/0, 284, 206の中で、シリカ及び好ましくは10～50重量%の前成形ゼオライトL結晶子を粒子に成形し、次にそれら粒子をアルミナ源を含有するアルカリ性溶液と反応させてゼオライトLを形成することにより、結合剤を含まないゼオライトLを製造する方法を記述している。

最近、高シリカゼオライト物質を製造するための同様な方法が提案されている。約10より大きく、一層典型的には、約20より大きな $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する高シリカ物質を製造するための慣用的方法は、水溶液からゼオライトを結晶化させることを含んでいるのが典型的である。例えば、アルガオアー (Argauer) その他による米国特許第3, 702, 886号明細書は、水酸化アンモニウムテトラプロピル、酸化ナトリウム、アルミニウム又はガリウムの酸化物、シリカ又はゲルマニウムの酸化物、及び水を含む溶液からZSM-5を製造する方法を教示している。結晶が形成されるまで、ゲル粒子の熟成 (digestion) を行う。結晶は液体から分離し、回収する。

種々の製造方法は、高シリカゼオライトを製造するのに、アルミナ源として粘土を用いることを含んでいる。例えば、米国特許第4, 091, 007号明細書には、アルミナの少なくとも約70重量%を、反応混合物に添加したアルミナ含有粘土により与えるようにした反応混合物から結晶質アルミノ珪酸塩ゼオライト、特にZSM-4又はZSM-5を製造する方法が記載されている。EPO A2/0, 156, 595には、12より大きなシリカ対アルミナモル比を有し、1～12の束縛指数 (Constraint Index) を有する結晶質ゼオライトを、種子 (

seed) 結晶、シリカ源、アルミナ源、及び水の混合物を成形粒子に形成し、それらを次にアルカリ陽イオン源を含む水性反応混合物中で結晶化することにより製造することが記載されている。アルミナ含有粘土をアルミナ源として用いてもよいこと

も教示されている。米国特許第4, 522, 705号明細書は、EPO A2/0, 156, 595に記載された粘土凝集物をその場で結晶化することにより製造した、添加物含有接触クラッキング触媒に関する。米国特許第5, 145, 659号明細書は、マトリックス上に支持されたゼオライトのシリカ含有量を増大する方法を教示しており、この場合マトリックスは粘土でもよい。

ゼオライトを結晶化することができる反応混合物を製造するための特別な方法も提案されている。米国特許第4, 560, 542号明細書では、シリカ及びアルミナを含む乾燥ヒドロゲルを有機テンプレート剤を含有する流体媒体と接触させ、特定の結晶化条件に維持して結晶質アルミノ珪酸塩を形成している。

米国特許第5, 240, 892号明細書では、少なくとも約30重量%の、アルミナ及び沈降シリカの固体含有量を有する反応混合物が、ゼオライトを製造するために教示されている。その反応混合物を製造する方法は、反応混合物の固体含有量が大いにも拘わらず、結晶化中混合物を攪拌することを可能にしている。

最初に過剰の液相と平衡になったゲル状相を含む反応混合物からゼオライトを結晶化させることが、R. アイエロ (Aiello) その他による「緻密な系からのゼオライト結晶化」(Zeolite Crystallization from Dense Systems), Materials Engineering, Vol. 3, n. 3, (1992) pp. 407-416に記載されている。

結晶質ゼオライトの合成に関する他の方法には、本質的に水を含まない環境中でゼオライトを製造することが含まれている。これらの非水性法は、例えばZEOLITES, Vol. 12, April/May, (1992) p.343; ZEOLITES, Vol. 10, November/December, (1990) p. 753; ZEOLITES, Vol. 9, November, (1989) p. 468; Nature, Vol. 317 (12), September (1985) p. 157; 及びJ. Chem. Soc., Chem. Commun., (1988) p. 1486に記載されている。J. Chem. Soc., Chem. Commun., (19

93) p. 659には、非水性系中でZSM-35を合成する混練法が記載されており、その場合結晶化混合物を調製するのに用いられる液体の量は、全ての固体粒子を湿潤させるのには不十分な量であり、そのため凝集反応物は実際には乾燥粉末と小さな練られた塊まりとの混合物になっている。

上で述べた方法の幾つかはゼオライトを結晶化する工程数を減少させているが、引用した特許の中で、原料と最低量の水とで成形粒子を形成する容易さと、結晶

化が完了した後に処理するか又は廃棄しなければならない外部からの液体結晶化相を用いずに、成形粒子内でゼオライトを結晶化することとを組合せた結晶化法を与えているものはない。

〔発明の開示〕

従って、本発明の一つの目的は、成形粒子の形で結晶質ゼオライトを製造する方法を与えることである。

本発明の別の目的は、結晶化のための最少量の液体を用いて結晶質ゼオライトを製造する方法を与えることである。

本発明の更に別な目的は、水性廃棄物を最少にしながら、結晶質ゼオライトを製造する方法を与えることである。

本発明の更に別な目的は、結合剤の非存在下でゼオライトを製造する方法を与えることである。

本発明の更に別な目的は、後結晶化成形工程を用いずに、商業的に有用な形態にゼオライトを製造する方法を与えることである。

本発明の更に別な目的は、小さな結晶子粒径を有するゼオライトを製造する方法を与えることである。

本発明の更に別な目的は、テンプレート剤の使用量を少なくしてゼオライトを製造する方法を与えることである。

本発明の更に別な目的は、原料コストを低下したゼオライト製造方法を与えることである。

これら及び更に別の目的及び利点は、当業者には明らかになるであろうが、次

の本発明に従って実現される。即ち、少なくとも一種類の活性なシリカ源、結晶質ゼオライトを形成することができる有機テンプレート剤、及び混合物を成形するのに十分な水からなる反応混合物を調製し、その反応混合物を結晶化条件で、外部からの液体相の非存在下に前記ゼオライトの結晶を含む結晶化材料を形成するのに十分な時間加熱することからなり、然も、前記ゼオライト結晶が 12 より大きなシリカ／アルミナモル比を有する方法により結晶質ゼオライトを製造する。反応混合物は任意に少なくとも一種類のアルミナ活性源を含んでいてもよい。

本方法の反応混合物を調製する際に、その結晶化工程のために調製された反応

混合物中に存在する水の量は、混合物を成形するのに十分なものであることが重要である。混合物が結晶化条件を受ける前に混合物を成形粒子に形成することは必要ではないが、多くの場合そうすることが望ましい。この水の量は、ゼオライトを製造するのに慣用的方法で必要な水の量よりも少ない。従って、本発明の方法による結晶化工程中、結晶化工程が終わった時に結晶化材料から、例えば濾過又は傾瀉により、結晶乾燥前に除去しなければならない別の液相は存在しない。

本発明の方法は、12 より大きなシリカ／アルミナモル比を有するゼオライトを製造するための一般的方法である。有機テンプレート剤を用いたゼオライト製造の一般的方法でもある。本発明は、1 より大きな束縛指数を有するゼオライトを製造するための一般的方法でもある。

種々の因子の中で本発明は、混合物を希望の成形物へ形成するのに十分なだけの水を含む反応混合物からゼオライトを結晶化する方法を発見したことに基づいている。成形粒子を形成するのに必要な量を越えた付加的水は結晶化には不必要である。更に、本方法により成形された結晶質ゼオライトは、慣用的ゼオライト結晶化法に比較して、必要なテンプレート剤の量が少なくよく、結晶化時間が短くてよいことが発見されている。更に驚いたことに、上で述べた方法により製造されたゼオライトは、非常に小さな結晶子として成形粒子内に存在する。

〔本発明の詳細な説明〕

反応混合物の調製

反応混合物で、そこから且つその中でゼオライトが結晶化する反応混合物は、

少なくとも一種類のシリカ活性源、有機テンプレート剤、及び混合物を希望の形に成形するのに十分な水からなる。この水の量は、ゼオライトを製造するための慣用的方法で要求される量よりもかなり少ない。本発明の反応混合物中で要求される液体の量は、その液体が水性液体及び、任意に有機液体を含む場合、混合物を適切に混和するのに必要な量である。従って、ゼオライトの活性源と水とを混合して濃厚ペースト状コンシステンシーを有する均一な塊 (mass) を形成することにより反応混合物を調製する。活性源は、均一な塊に容易に混合することができる形態になっており、例えば、粉末、水和粒子、又は濃厚な水溶液でもよい。混合及び混練工程中、全ての粉末を湿潤させるのに十分な水を添加する。別法とし

て、成形粒子に形成することができる均一で全体的に均質な混合物に粉末を練ることができる十分な水を添加する。活性源の全てが混練中水に容易に溶解する必要はない。なぜなら、活性源に添加される水は流体状混合物を形成するのには不十分だからである。水の添加量は、用いた混合装置及び活性源に依存する。当分野の技術をよく知っている人達は、ゼオライトの活性源を適切に混合するのに必要な水の量を、余計な実験を行うことなく、容易に決定することができる。例えば、水和されたゼオライト源は比較的僅かな水でよく、乾燥源は比較的多量の水を必要とするであろう。混合物が均一で均質な外観を有するようになるまで、混合物を混合及び混練するのが好ましいが、混合物を混練するのに必要な時間の長さは、本発明では限定的なものではない。

混合及び混練後の反応混合物の水含有量は、成形粒子を形成し易くするために、例えば乾燥又は水の添加により更に調節してもよい。

反応混合物の固体含有量は、希望するゼオライトに依存する。本方法により製造されたゼオライトは、12より大きなシリカ対アルミナモル比を有する。100より大きなシリカ対アルミナモル比を有するゼオライトを含めた非常に大きなシリカ対アルミナ比を有するゼオライトは本発明の方法の範囲に入る。本質的にアルミニウムを含まないゼオライトも含まれる。特に商業的シリカ源を用いた場合、アルミニウムは多かれ少なかれ殆ど常に存在している。従って、「アルミニ

ウムを含まない」とは、例えば、アルミナ又はアルミン酸塩試薬として反応混合物中に計画的にアルミニウムが添加されることはないが、試薬中に汚染物として存在する程度にはアルミニウムが存在していることを意味する。反応混合物に添加してもよい他の金属成分には、例えば、チタン、クロム、ゲルマニウム、ガリウム、鉄、硼素、及びアルカリ及びアルカリ土類金属が含まれる。

酸化珪素 (SiO_2) の典型的な源には、珪酸塩、シリカヒドロゲル、珪酸、コロイド状シリカ、フュームドシリカ、テトラアルキルオルト珪酸塩、シリカ水酸化物、沈澱シリカ、及び粘土が含まれる。反応混合物に用いられる酸化アルミニウム (Al_2O_3) の典型的な源には、アルミン酸塩、アルミナ、及びアルミニウム化合物、例えば、 AlCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、カオリン粘土、及び他のゼオライトが含まれる。チタン、クロム、ゲルマニウム、ガリウム、鉄、硼素も、

それらのアルミニウム及び珪素対応物に相当する形で添加することができる。塩、特に塩化ナトリウムのようなアルカリ金属ハロゲン化物を、反応混合物に添加するか、又はその混合物中で形成してもよい。それらは、シリカが格子中に吸蔵されるのを妨げるが、ゼオライトの結晶化を助けるものとして文献に記載されている。

ゼオライトを形成することができる有機テンプレート剤も反応混合物中に含有させることができる。典型的には、テンプレート剤は窒素又は磷を含有する有機化合物である。有機窒素含有陽イオン源は、反応混合物から結晶化によって得られる特定のゼオライト生成物に依存して、第一、第二、又は第三アミン又は第四アンモニウム化合物である。第四アンモニウム化合物の例には、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ジベンジルアンモニウム、ジベンジルジメチルアンモニウム、ジベンジルジエチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、及び2-(ヒドロキシアルキル)トリアルキルアンモニウム(この場合アルキルはメチル、又はエチル、又はそれらの組合せである)の塩が含まれるが、それらに限定されるものではない。本発明の方法で有用なアミンの例には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ

プロピルアミン、エチレンジアミン、プロパンジアミン、ブタンジアミン、ペンタンジアミン、プロパンジアミン、ブタンジアミン、ペンタンジアミン、ヘキサレンジアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピペリジン、及びピロリジンの化合物が含まれるが、それらに限定されるものではない。ここで有用なアミンは、約7～約12の範囲の pK_a を有するものである。結晶化工程に必要なテンプレート剤の量は、慣用的ゼオライト結晶化法に比較して少ないことが本発明の重要な特徴である。例えば、反応混合物中のテンプレート剤対シリカのモル比は、0～約0.5、好ましくは約0.01～約0.5、一層好ましくは約0.01～約0.3の範囲にある。

反応混合物は、アルカリ金属酸化物の一種以上を活性源を含んでいてもよい。リチウム、ナトリウム及びカリウムの源が好ましい。結晶化工程に有害ではない

アルカリ金属化合物がここでは適切である。その例として、酸化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、蓚酸塩、クエン酸塩、及び酢酸塩が含まれるが、それらに限定されるものではない。反応混合物中のアルカリ金属/シリカモル比は、好ましくは0～約0.5の範囲、一層好ましくは約0.05～約0.3の範囲にある。アルカリ金属化合物は OH^- に寄与することもある。一般にゼオライト合成は、約0.05～約0.4、好ましくは約0.05～約0.3の OH^-/SiO_2 モル比で反応混合物中に OH^- が存在することによって促進される。本発明のゼオライト合成の好ましい方法では、一種以上をアルカリ金属酸化物源、有機窒素含有陽イオン、水素イオン、珪素の酸化物、水、及び任意にアルミニウム酸化物を含む反応混合物を形成する。一般に、その反応混合物は少なくとも7、好ましくは約8～14の pH を有する。

成形粒子の形成

本発明の利点は、反応混合物を結晶化工程前に希望の形へ成形し、それによって混合物中に形成されたゼオライトを含む触媒物質を製造するのに必要な処理工程数を少なくすることができることにある。反応混合物を形成する前に、その形

を維持する成形可能な塊を与えるために、乾燥するか又は更に液体を添加することにより反応混合物の液体含有量を代えることが必要になることがある。一般に殆どの成形方法にとって、水は一般に反応混合物の重量で約 20～約 60 重量%、好ましくは約 30～約 50 重量%を占めるであろう。

前成形工程として、反応混合物を成形粒子に形成する。それら粒子を製造する方法は当分野でよく知られており、例えば、押出し、スプレー乾燥、粒状化、凝集等が含まれる。それら粒子は最終 (ultimate) 触媒に望ましい粒径及び形を持つのが好ましく、例えば、押出し物、球、顆粒、凝集物、及びプリル (prill) の形になっていてもよい。それら粒子は一般に $1/64$ インチ～約 $1/2$ インチ、好ましくは約 $1/32$ インチ～約 $1/4$ インチの断面直径を有し、即ち粒子は $1/64$ インチ篩 (screen)、好ましくは $1/32$ インチ篩上に維持され、 $1/2$ インチ篩、好ましくは $1/4$ インチ篩を通過する粒径を有する。

本発明の方法では、反応混合物から調製された成形粒子は希望の形を維持するのに充分な水を含有する。成形粒子内で結晶化を開始又は維持するために混合物

に付加的水は不必要である。実際、結晶化を行う前に成形粒子から過剰の水を幾らか除去することが好ましいことがある。湿潤固体を乾燥するための慣用的方法を用いて成形粒子を乾燥することができ、例えば、空气中又は窒素又はヘリウムのような不活性ガス中で約 200°C より低い温度で減圧から約 5 気圧の圧力で乾燥することが含まれる。

天然産の粘土、例えば、ベントナイト、カオリン、モンモリロナイト、セピオライト、及びアタパルジャイトは必要ではないが、結晶化前に成形粒子に含有させ、良好な破碎強度を持つ粒子を与えるようにしてもよい。そのような粘土は、最初に採掘したままの原料状態で用いることができ、或は最初にか焼、酸処理、又は化学的変性にかけてもよい。微結晶質セルロースも、粒子の物理的性質を改良することが判明している。

ゼオライト結晶化

本発明により、反応混合物内で、又は反応混合物から形成された成形粒子内でゼオライトの結晶化が行われる。どちらの場合でもゼオライトが結晶化される混

化合物の組成は次のモル組成範囲を有する。

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim \infty$$

$$\text{M}^+/\text{SiO}_2 = 0 \sim 1$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0 \sim 0.5$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.05 \sim 0.4$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5 \sim 5$$

(式中、 M^+ はアルカリ金属陽イオンであり、Rはテンプレート剤である)。

一層好ましくは、モル組成範囲は次の通りである：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12 \sim \infty$$

$$\text{M}^+/\text{SiO}_2 = 0.03 \sim 0.5$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.01 \sim 0.3$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.05 \sim 0.3$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1 \sim 4$$

(式中、 M^+ はアルカリ金属陽イオンであり、Rはテンプレート剤である)。

更に一層好ましくは、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル組成は、1～3の範囲にある。

上で述べたように、反応混合物（成形粒子の形になっていることがある）中に存在する液体は、特定の量の水が存在する限り、水性液体と有機液体との組合せであってもよい。全液体含有量は、例えば、成形粒子の物理的強度に影響を与えるので、結晶化中、反応混合物の全揮発物含有量が約20%～約60%（w/w）、好ましくは約30%～約60%（w/w）の範囲にあるのが好ましく、この場合全揮発物含有量は反応混合物中の水を含めた全揮発性液体の尺度である。成形粒子を形成するのに必要な量を越えた液体の添加は粒子内でのゼオライト結晶化には必要がないことは、本発明の方法の特徴である。

ゼオライトの結晶化は外部からの液体相の非存在下に、即ち、反応混合物とは別の液相の非存在下に行われる。一般に、結晶化工程中、幾らかの液体の水が反応混合物と接触して、又は成形粒子と接触して存在していても、それは本方法にとって有害ではない。結晶化工程中、成形粒子の表面上に幾らかの水が存在すると予想される。しかし、本発明の目的は、結晶化後に処理及び（又は）廃棄され

なければならない水の量を最少にするような仕方ではゼオライトを結晶化する方法を与えることにある。この目的のための本発明の方法は、粒子を形成するのに必要な充分な量の液体を越えて結晶化のための水の添加を必要としないゼオライト合成法を与える。実際、或る条件下では、結晶化中に存在する液体の水は、成形粒子の形を変化させ、極端な場合には、成形粒子の一体性を失わせるか、又は溶解させることがある。従って、結晶化工程中に用いられる液体の量は、結晶質ゼオライトの活性源から成形粒子を形成するための必要条件により殆ど支配される。

結晶化は上昇させた温度で行われ、通常反応混合物を、ゼオライトの結晶が形成されるまで自然発生圧力 (autogenous pressure) にかけるように、オートクレーブ中で行われる。水熱結晶化工程中の温度は、約 80℃～約 200℃に維持されるのが典型的であり、好ましくは約 90℃～約 180℃、一層好ましくは約 100℃～約 170℃に維持される。ゼオライトの結晶化は、慣用的結晶化法に比較して屢々加速されていることが本発明の重要な特徴である。即ち、結晶を形成するのに必要な結晶化時間は典型的には約 1 時間～約 10 日間、一層好ましくは約 3 時間～約 4 日間の範囲である。或る条件下では、結晶化度の大きな結晶化物質を製造するのに必要な結晶化時間は 24 時間より短い。本発明の方法では、結

晶化工程の後で収集される結晶化物質は、少なくとも約 50 重量%の結晶を含むのが典型的である。少なくとも約 80 重量%の結晶、少なくとも約 90 重量%の結晶さえ含む結晶化物質も本発明の方法により製造することができる。

ゼオライト結晶が一度形成されたならば、それら結晶を水で洗浄し、次に乾燥し、例えば 90℃～150℃で 8～24 時間乾燥する。乾燥工程は大気圧又は減圧で行うことができる。

種子結晶

本方法のゼオライトは、無定形非結晶質試薬を含む反応混合物内で結晶化される。結晶化工程前に混合物に結晶質材料（即ち、「種子」結晶）を添加してもよく、「種子」結晶を添加することによりゼオライトの結晶化を促進する方法はよ

く知られている。しかし、種子結晶の添加は本発明の必要条件ではない。実際、結晶化工程前に結晶を添加しなくても反応混合物内でゼオライトを結晶化することができることは、本発明の重要な特徴である。

ゼオライトについての説明

最も一般的な態様として、本発明の方法は12より大きなシリカ／アルミナモル比を有するゼオライトの合成に適用することができる。更に特定の態様として、本方法は約1より大きな束縛指数を有する珪酸塩及びアルミノ珪酸塩ゼオライトを製造するのに有用である。ここで用いられる束縛指数は、J. Catalysis 67, p. 218に定義され、米国特許第4, 481, 177号明細書にも記載されている。

本発明の方法により製造することができる結晶質ゼオライトの特定の例には、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、 β 、SSZ-32、及び他の同様な物質が含まれるが、それらに限定されるものではない。

本発明の方法に従い、モル比で次の範囲内に入る組成を有する反応混合物を調製する：

	<u>広い範囲</u>	<u>好ましい範囲</u>
$Y O_2 / W_2 O_3$	12 ~ ∞	12 ~ ∞
$M^+ / Y O_2$	0 ~ 1	0.04 ~ 0.7
$R / Y O_2$	0 ~ 0.5	0.01 ~ 0.3
$OH^- / Y O_2$	0.05 ~ 0.4	0.05 ~ 0.3
$H_2 O / Y O_2$	0.5 ~ 5	1 ~ 4

Yは珪素、ゲルマニウム、又はそれらの両方であり、Wはアルミニウム、硼素、ガリウム、鉄、又はそれらの混合物である。M⁺はアルカリ金属イオン、好ましくはナトリウムであり、Rはテンプレート剤である。反応混合物から結晶化したゼオライトの種類は、結晶化条件、反応混合物の特定の組成、及び用いたテンプレート剤の種類を含めた多くの因子に依存する。

ゼオライト ZSM-5 及びその慣用的製造方法は、米国特許第 3, 702, 886 号明細書（それらの記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。ZSM-5 を適切に製造することができる反応混合物は、シリカ及びアルミナの源をテンプレート剤、好ましくは水酸化テトラプロピルアンモニウム及びアルカリ金属酸化物源、好ましくは酸化ナトリウムと混合することにより形成する。

ゼオライト SSZ-35 及びその慣用的製造方法は出願中の米国特許出願 Serial No. 959, 205（それらの記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。SSZ-35 ゼオライトを製造するための方法で調製された水性反応混合物は、アルカリ金属酸化物、第四窒素ヘテロ原子を有する比較的固い多環式 (polycyclic ring system) テンプレート剤（例えば、N, N-ジメチル-4-アゾニアトリシクロ [5. 2. 2. 0^(2,6)] ウンデセ-8-エン陽イオン）、アルミニウム、硼素、ガリウム、鉄、又はそれらの混合物の酸化物、及び珪素、ゲルマニウム、又はそれら二つの混合物の酸化物を含む。

ゼオライト β 及びその慣用的製造方法は米国特許第 3, 308, 069 号明細書（それらの記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。ゼオライト β を適切に製造することができる反応混合物は、シリカ及びアルミナの源とテンプレート剤、好ましくは水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAOH)、及びアルカリ金属酸化物源、好ましくは酸化ナトリウムと混合することにより形成する。結晶化手順は、約 75℃～約 200℃の範囲内の温度で満足に行うことができる。自然発生の圧力下での加熱を、希望の結晶質ゼオライト生成物が形成されるまで行う。

ゼオライト ZSM-12 及びその慣用的製造方法は、米国特許第 3, 832, 449 号明細書（それらの記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。ゼオライト ZSM-12 は、次のようにして適切に製造することができる。テトラエチルアンモニウム陽イオン、酸化ナトリウム、アルミニウム又はガリウムの酸化物、シリカ又はゲルマニウムの酸化物、及び水を含む反応混合物を調製する。然る後、結晶を液体から分離し回収する。典型的な反応条件は、前記反応混合物を約 80℃～180℃の温度に約 1 時間～10 日間の時間加熱することか

らなる。一層好ましい温度範囲は約150℃～170℃であり、そのような範囲の温度での時間は約3時間～4日間である。

ZSM-22及びその慣用的製造方法は、米国特許第4,556,477号明細書（それらの記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。ゼオライトZSM-22は、次のようにして適切に製造することができる。アルカリ金属燐酸化物、シリカ源、窒素又は燐を含めた第IVB族元素の、少なくとも2個の炭素原子を有する少なくとも一つのアルキル又はアリール基を有する有機化合物を含む反応混合物を調製する。その反応混合物を結晶化条件で、ゼオライトの結晶が形成されるまで維持する。然る後、それら結晶を液体から分離し、回収する。典型的な反応条件は、前記反応混合物を約80℃～200℃の温度に約1時間～10日間の時間加熱することからなる。

シリカライト及びその慣用的製造方法は、米国特許第4,073,865号明細書（それらの記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。更に、シリカライトの製造で用いる反応混合物は、活性アルミナ源が添加されていない。従って、反応混合物中のアルミナ源は非常に低く、即ち、不純物レベルでしか存在しない。シリカライトの結晶化に有用なテンプレート剤は、式 $(R_4X)^+$ （式中、各Rは水素又は2～6個の炭素原子を有するアルキル基を表し、Xは燐又は窒素を表す）を有する第四陽イオンであるのが好ましい。このようにして与えられた反応混合物を100℃～200℃の温度で、結晶質水和前駆物質が形成されるまで、通常約1時間～10日間加熱し、前記結晶質前駆物質を分離し、それを400℃～1000℃の温度で焼する。

ゼオライトZSM-11及びその慣用的製造方法は、米国特許第3,709,

979号明細書（それらの記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。ゼオライトZSM-23及びその慣用的製造方法は、米国特許第4,076,842号明細書（それらの記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。ゼオライトZSM-35及びその慣用的製造方法は、米国特許第4,016,245号明細書（それらの記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。ゼオライトZSM-38及びその慣用的製造方法は、米国特許第4,0

46, 859号明細書（それらの記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。ゼオライトSSZ-32及びその慣用的製造方法は、米国特許第5,053,373号明細書（それらの記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。

ゼオライト結晶子の大きさ

本発明の方法の重要な特徴は、その方法で形成されたゼオライト結晶の結晶子の大きさが小さいことである。典型的にはゼオライト結晶は走査電子顕微鏡で測定して、直径10 μ より小さい。或る触媒用途では小さな結晶が望ましいので、結晶化条件は1.0 μ より小さな直径を有するゼオライト結晶を生成するように調節することができる。ゼオライトの結晶粒径は、例えば次のようにして決定してもよい。成形粒子を粉砕し、個々の結晶を分離する。次に分離した結晶の高解像力電子顕微鏡写真を撮り、然る後、個々のゼオライト結晶の平均粒径を、補正した基準長さを参照して決定する。次に、平均結晶粒径は種々のよく知られた方法で計算することができ、それには次の式が含まれる：

$$\text{数平均} = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i \times L_i)}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

（式中、 n_i は、最小の長さが間隔 L_i 中に入るゼオライト結晶の数である）。この記載の目的は、平均結晶粒径を数平均として定義することにある。本発明の目的にとって、ゼオライト結晶の粒径は或る製造業者の用語「ゼオライト粒径」の意味することとは異なることに注意することは重要である。後者は、製造され

たまのゼオライト粉末中の、個々の粒子及び多結晶質凝集物の両方を含めた全ての粒子の平均粒径である。

走査電子顕微鏡で測定した、ゼオライト結晶は直径が10 μ より小さいのが典型的である。或る触媒用途では小さな結晶が望ましいので、結晶化条件は、例えば、結晶化温度を低下することにより、反応混合物中のアルミニウム含有量を増加することにより、且つ（又は）反応混合物又は結晶化前の成形粒子の水含有量を低下することにより、1.0 μ より小さな直径を有するゼオライト結晶を生成

するように調節することができる。

ゼオライト後処理

ゼオライトの結晶を含む結晶化材料を上で述べた方法で製造する。合成ゼオライトは合成したまま用いることができ、或は熱処理（か焼）してもよい。通常、イオン交換によりアルカリ金属陽イオンを除去し、そしてそれを水素、アンモニウム、又は任意の希望の金属イオンで置き換えるのが望ましい。ゼオライトは、キレート剤、例えば、EDTA、又は希釈酸溶液で浸出し、シリカ：アルミナモル比を増大することができる。これらの方法は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 又は酸性イオン交換樹脂による処理を使用することを含んでいてもよい。ゼオライトは水蒸気処理することもできる。水蒸気処理は結晶格子を酸による侵食に対し安定化する働きをする。ゼオライトは、タングステン、バナジウム、モリブデン、レニウム、ニッケル、コバルト、クロム、マンガン、或はパラジウム又は白金のような貴金属の如き水素化成分と緊密に組合せて、水素化・脱水素化機能が望まれる用途に用いることができる。典型的な置換用陽イオンには、金属陽イオン、例えば、稀土類、第IA族、第IIA族、及び第VIII族金属、及びそれらの混合物が含まれる。置換用金属陽イオンの中で、稀土類、Mn、Ca、Mg、Zn、Ga、Cd、Pt、Pd、Ni、Co、Ti、Al、Sn、Fe及びCoの如き金属の陽イオンが特に好ましい。

水素、アンモニウム、及び金属成分は、ゼオライト中に交換により入れることができる。ゼオライトは金属で含浸することもでき、それら金属を、当分野で既知の標準的方法を用いてゼオライトと物理的によく混合することができる。また、それら金属は、ゼオライトを製造する反応混合物中のイオンとして希望の金属を

存在させることにより結晶格子中に吸蔵させることができる。

典型的なイオン交換法には、合成ゼオライトと、希望の置換用陽イオン（一種又は多種）の塩を含有する溶液と接触させることが含まれる。非常に多くの種類の塩を用いることができるが、塩化物及び他のハロゲン化物、硝酸塩、及び硫酸塩が特に好ましい。代表的なイオン交換法は、米国特許第3,140,249号

、第3, 140, 251号、及び第3, 140, 253号を含めた種々の特許に記載されている。イオン交換は、ゼオライトをか焼する前、又は後で行うことができる。

希望の置換用陽イオンの塩溶液と接触させた後、ゼオライトを水で洗浄し、65℃～約315℃の範囲の温度で乾燥するのが典型的である。洗浄した後、ゼオライトを約200℃～820℃の範囲の温度で1～48時間以上の範囲の時間、空气中又は不活性ガス中でか焼し、触媒活性生成物、特に炭化水素転化工程で有用なものを生成させることができる。

ゼオライトの合成された形態中に存在する陽イオンとは無関係に、ゼオライトの基本的結晶格子を形成する原子の空間的配列は本質的に変化しないままになっている。陽イオンの交換がそのゼオライト格子構造に与える影響は、仮えあったとしても極めて僅かである。

上で記述した反応混合物から形成された成形粒子が最終触媒にとって望ましい粒径及び形を有する場合、付加的成形を行うことなく、ゼオライトを触媒として用いることができる。別法として、ゼオライトは、有機転化工程で用いられる温度及び他の条件下に抵抗性のある他の材料と、スプレー乾燥、押出し等のような方法により複合体にすることができる。そのようなマトリックス材料には、活性及び不活性な材料及び合成又は天然産ゼオライトの外、粘土、シリカ及び金属酸化物のような無機材料が含まれる。後者は天然産でもよく、或はシリカ及び金属酸化物の混合物を含むゼラチン状沈澱物、ゾル、又はゲルの形をしていてもよい。合成ゼオライトと一緒に、即ちそれと結合して活性材料を用いることは、或る有機転化過程での触媒の転化率及び選択性を改良する傾向を与える。不活性材料は、与えられた工程での転化率を制御する希釈剤として適切に働くことができ、その結果反応速度を制御する他の手段を用いることなく、生成物を経済的に得ること

ができる。屢々ゼオライト材料を天然産粘土、例えば、ペントナイト及びカオリン中に配合することが行われてきた。これらの材料、即ち、粘土、酸化物等は、一つには触媒のための結合剤としての機能を果たす。石油精製では、触媒は屢々

粗い取扱いを受けるので良好な破碎強度を有する触媒を与えるのが望ましい。これは、処理中に問題を起こす粉末に触媒が破碎される傾向を与える。

本発明の合成ゼオライトと複合体にすることができる天然産粘土には、モンモリロナイト及びカオリン系のものが含まれ、それらの系には、主な鉱物成分がハロイサイト、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト又はアナウキサイトである、デキシー、マクナミー、ジョージア、フロリダ粘土又はその他のものとして一般に知られているカオリン及び亜 (sub) ベントナイトが含まれる。セピオライト及びアタパルジャイトの如き繊維状粘土も支持体として用いることができる。そのような粘土は最初に採掘されたままの原料状態で用いることもでき、或は焼、酸処理、又は化学的変性を行うこともできる。

前述の材料の外に、本発明により製造されたゼオライトは、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、シリカ・アルミナ、シリカ・マグネシア、シリカ・ジルコニア、シリカ・トリア、シリカ・ベリリア、シリカ・チタニア、チタニア・ジルコニアの外、シリカ・アルミナ・トリア、シリカ・アルミナ・ジルコニア、シリカ・アルミナ・マグネシア、及びシリカ・マグネシア・ジルコニアの如き三元組成物の如き、多孔質マトリックス材料及びマトリックス材料の混合物と複合体にすることができる。マトリックスは、コゲル (cogel) の形にすることができる。

ゼオライトは、合成及び天然ホージャサイト (例えば、X 及び Y)、エリオナイト及びモルデナイトの如き他のゼオライトと複合体にすることもできる。それらは純粋に合成のゼオライト、例えば、ZSM、EU、FU、及び NU 系のものと複合体にすることもできる。ゼオライトの組合せを多孔質無機マトリックス中に複合させることもできる。

本発明で製造されたゼオライトは炭化水素転化反応で有用である。炭化水素転化反応は、炭素含有化合物を異なった炭素含有化合物へ変化させる化学的触媒反応である。炭化水素転化反応の例には、接触分解、水素化分解、及び酸素付加物 (oxygenate) からの形成を含めたオレフィン及び芳香族形成反応が含まれる。

そ

れら触媒は、*n*-パラフィン及びナフテンの異性化、イソブチレン及びペンテン-1の如きオレフィン系又はアセチレン系化合物の重合及びオリゴマー化、改質、アルキル化、ポリアルキル置換芳香族（例えば、メタキシレン）の異性化、及び芳香族（例えば、トルエン）を不均化してベンゼン、キシレン、及び高級メチルベンゼン類の混合物を与えるような他の石油改質及び炭化水素転化反応に有用である。

〔実施例〕

実施例1

100gのシリカ（PPGにより製造された水和シリカ、Hi-Sil 233）に、8gのカオリン粘土粉末（53.7重量%SiO₂、42.5重量%Al₂O₃）及び60gの40重量%水酸化テトラプロピルアンモニウム（TPAOH）水溶液を添加し、ベーカー・パーキンス（Baker-Perkins）混合機で1時間混合した。次に0.34gの硼酸（H₃BO₃）を25gの水に溶解し、それを上記混合物に5.8gの50重量%NaOH水溶液と一緒に添加した。更に30分間混合を続けた。合成混合物中のモル比は次の通りであった：

$$\text{TPA}^+/\text{SiO}_2 = 0.074$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.12$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0.045$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 48$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.6$$

次にその混合物を1/16インチの型に通して押出した。押出し物（extrudate）を密封テフロン瓶中に入れ、自然発生圧力（autogenous pressure）で100℃で4日間加熱した。次にその押出し物を110℃で一晩真空炉中で乾燥し、空气中538℃で8時間焼した。生成物はX線回折分析によりほぼ100%ZSM-5であることが同定され、走査電子顕微鏡（SEM）により測定したところ、約0.2μmの直径を持つ粒子からなっていた。ナトリウムは1.5重量%であった。押出し物の破砕強度は2.1 lb/mmであった。

実施例2

50gのHi-Sil 233に4gのカオリン粘土粉末を添加し、ベーカー

・パーキンス混合機中で5分間混合した。4 gの50重量%NaOH水溶液を添加し、更に10分間混合した。この混合物に、45 gの40重量%TPAOH水溶液を添加し、更に15分間混合を続けた。混合物を1/16インチ型に通して押出し、1時間空気乾燥し、然る後、ステンレス鋼加圧容器中の密封テフロン瓶中に入れ、自然発生圧力で4日間100℃で加熱した。次に押出し物を真空炉中110℃で一晩乾燥し、空气中538℃で8時間か焼した。生成物はX線回折分析によりほぼ100%ZSM-5であることが同定された。SEMで測定した平均粒径は約0.1 μであった。

実施例3

50 gのHi-Sil 233に、2 gの50%NaOHを添加し、パーカー・パーキンス混合機中で5分間混合した。これに3 gの微結晶質セルロース〔FMCコーポレーションにより製造されたアビセル (Avicel)〕を、30 gの40重量%TPAOH水溶液と一緒に添加し、15分間混合した。次に0.17 gのH₃BO₃を15 gの水に溶解し、その溶液を上記混合物に添加し、更に10分間混合した。合成混合物中のモル比は次の通りであった：

$$\text{TPA}^+ / \text{SiO}_2 = 0.074$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.11$$

$$\text{Na}^+ / \text{SiO}_2 = 0.033$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 2.5$$

その混合物を1/16インチの型に通して押出した。押出し物を等分し、各半分をステンレス鋼加圧容器中のテフロン瓶中に入れ、自然発生圧力で4日間加熱した。最初の試料は100℃で実験し、第二のものは120℃で実験した。生成物を真空炉中110℃で一晩乾燥し、538℃で8時間空気中でか焼した。両方の生成物ともX線回折分析により約100%シリカライトであることが判明した。SEMは、100℃で加熱したゼオライトは約0.2 μの平均粒径を有し、一方120℃で加熱したものは約0.4 μの平均粒径を有することを示していた。第一の押出し物の破碎強度は1.3 lb/mmであったのに対し、第二のものは0.9 lb/mmであった。

実施例4

50 gのHi-Sil 233に、4 gのセピオライト粘土粉末〔トルサ (Tolsa)〕を添加し、ベーカー・パーキンス混合機中で5分間混合した。次に30 gの40重量%TPAOH水溶液を添加し、15分間混合した。次に0.17 gの H_3BO_3 を9 gの水に溶解し、この溶液を、4 gの50重量%NaOH水溶液と一緒に上記混合物へ添加し、更に10分間混合した。その混合物を1/16インチの型に通して押出した。押出し物のモル組成は次の通りであった。

$$TPA^+ / SiO_2 = 0.074$$

$$OH^- / SiO_2 = 0.13$$

$$Na^+ / SiO_2 = 0.066$$

$$SiO_2 / Al_2O_3 = 310$$

$$H_2O / SiO_2 = 2.3$$

押出し物をステンレス鋼加圧容器中のテフロン瓶中に入れ、100℃で自然発生圧力で4日間加熱した。次に押出し物を真空炉中110℃で一晩乾燥し、538℃で空気中で8時間か焼した。X線回折分析は、生成物がほぼ100%ZSM-5であることを示していた。SEMによる平均粒径は0.1 μより小さかった。押出し物の破壊強度は4.4 lb/mmであった。

実施例5

800 gのHi-Sil 233に、64 gの50重量%NaOH水溶液及び64 gのカオリン粘土粉末を添加し、ベーカー・パーキンス混合機中で30分間混合した。これに、200 gの水の中に溶解した2.4 gの H_3BO_3 の溶液を、480 gの40重量%TPAOH水溶液と共に添加し、約90分間混合した。次に300 gの水を混合しながら更に3時間に亘って徐々に添加した。混合機壁を100℃に加熱しながら更に半時間混合を続け、混合物の揮発成分含有量を52.5%へ減少させた（約427℃での少量の試料について測定した）。次にその混合物を1/16インチの多孔型に通して押出した。押出し物の約1/3を室温で空気乾燥し、揮発成分を44.7%にした。押出し物のモル組成は次の通りであった。

$$TPA^+ / SiO_2 = 0.074$$

$$OH^- / SiO_2 = 0.12$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0.063$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 48$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.2$$

両方の部分をステンレス鋼加圧容器中のテフロン瓶中に入れ、100℃で自然発生圧力で4日間加熱した。押出し物を真空炉中で110℃で一晩乾燥し、538℃で8時間空気中でか焼した。X線回折分析は両方の試料がほぼ100%ZSM-5であることを示していた。結晶化前の空気乾燥していない試料のSEMによる平均粒径は、約0.2μで、押出し物の破砕強度は1.0 lb/mmであった。空気乾燥した試料の平均粒径は0.1μより小さく、押出し物破砕強度は3.1 lb/mmであった。

実施例6

この例では、ゼオライトを高圧オートクレーブを用いずに押出し物中(in-extrudate)で結晶化した。50gのHi-Sil 233を4gのカオリン粘土粉末とベーカー・パーキンス混合機中で5分間混合した。次に30gの40重量%TPAOH水溶液を添加し、15分間混合した。15gの水に溶解した0.17gのH₃BO₃の溶液を、4gの50重量%NaOH水溶液と共に添加し、10分間混合を続けた。その混合物を押出し、次に押出し物を網上に置き、その下から水蒸気を通過させた。4日後、押出し物を真空炉中で110℃で一晩乾燥し、538℃で8時間空気中でか焼した。生成物をX線回折分析によりZSM-5であることを同定した。SEMによる平均粒径は約0.3μであった。

実施例7

実施例1のものと同様にして製造した押出し物を、Pt(NH₃)₄(NO₃)₂の水溶液を用いて気孔充填法により0.8重量%のPtを含浸させた。その触媒を次に110℃で真空炉中で一晩乾燥し、乾燥空気中で204℃で4時間、260℃で4時間、更に288℃で4時間か焼した。その触媒を用いて、100.6リサーチ法オクタン価(RON)改質油(表I)を70psig、1.3LHSV、及び水素対新供給炭化水素(H₂/HC)比1で改質した。触媒を硫化及び非硫化の両方について試験した。非硫化では107RONが770°Fの触媒温

度で得られ、C5+収率は85.7重量%であった。硫化後では、107RONに必

要な触媒温度は915°Fに上昇したが、C5+収率は93重量%に上昇した。

実施例8

50gのHi-Sil 233に、4gのカオリン粘土粉末を添加し、ペーカー・パーキンス混合機中で5分間混合した。次に6gのNaAlO₂を、30gの40重量%水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH)水溶液中に加熱しながら溶解し、1gの50重量%NaOH水溶液と共に上記混合物へ添加し、約15分間混合した。更に15gの40%TEAOHを添加し、次に3.2gのNaNO₃及び5gの水を添加し、更に30分間混合した。合成混合物中のモル比は次の通りであった。

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0.15$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.18$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0.17$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.7$$

混合物を1/16インチの型に通して押出し、ステンレス鋼圧力容器中のテフロン瓶中に入れ、150℃で自然発生圧力で4日間加熱した。押出し物を水で洗浄し、真空炉中で110℃で一晩乾燥し、次に空気中で538℃で8時間か焼した。X線回折分析は、押出し物がβゼオライトを含み、他の結晶相を持たないことを示していた。20~24°の2θピーク領域を、市販の参考試料のものと比較することにより、結晶化度が約92%であることが決定された。SEMによる平均粒径は約0.4μであった。押出し物のは破碎強度は1.6 lb/mmであった。

実施例9

100gのHi-Sil 233に、8gのカオリン粘土粉末を添加し、ペーカー・パーキンス混合機中で5分間混合した。12gのNaAlO₂を加熱しながら120gの40重量%TEAOH水溶液中に溶解し、2gの50重量%Na

OH水溶液と共に上記混合物へ添加した。30分混合した後、更に30gの40%TEAOHを添加し、その中に6.4gの NaNO_3 を溶解した。更に30分間混合を続け、次にその混合物を1/16インチの型を通して押出し、ステ

ンレス鋼加圧容器中のテフロン瓶中に入れ、100℃及び自然発生圧力で4日間加熱した。押出し物を、 NH_4OH でpH10に調節した水で洗浄し、真空炉中で110℃で一晩乾燥し、次に空气中538℃で8時間か焼した。X線回折分析は、押出し物が β ゼオライトを含み他の結晶相を含まず、結晶化度は約82%であることを示していた。SEMによる平均粒径は約0.1 μ であった。

実施例10

100gのHi-Sil 233に、3gの NaAlO_2 及び12gのカオリン粘土を添加し、5分間混合した。これに90gの40重量%TEAOH水溶液及び2gの50重量%NaOH水溶液を添加し、約15分間混合した。更に30gの40%TEAOHを、6.4gの NaNO_3 と共に添加し、更に30分間混合した。混合物を押出し、空气中室温で2時間乾燥し、次に再び押出し、1時間乾燥した。押出し物中のモル比は次の通りであった。

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0.20$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.21$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0.08$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24$$

次に押出し物をステンレス鋼圧力容器中のテフロン瓶中に入れ、自然発生圧力で150℃に4日間加熱した。押出し物を水で洗浄し、真空炉中で110℃で一晩乾燥し、空气中538℃で8時間か焼した。X線回折分析は、押出し物が100%に近い β ゼオライトであることを示していた。

実施例11

β 押出し物(beta extrudate)を実施例8のものと同様に製造した。これを4倍過剰の15重量% CsNO_3 水溶液で82℃で2時間交換した。次に押出し物を濾過し、水で洗浄した。次にそれを $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ の溶液で交換し、押出し物のPt含有量を0.6重量%にした。次にその押出し物を真空炉中で

110℃で一晩乾燥し、空气中149℃で2時間、204℃で2時間、そして288℃で4時間か焼した。この触媒を用いてn-ヘキサンを482℃、1.0LHSV、30psig、及び2HC/H₂で改質した。10時間の操作で、ベンゼンへの転化率は24重量%であり、C6パラフィン転化率としての芳

香族への選択性は54%であった。

実施例12

600gのHi-Sil 233に、26gのNaAlO₂を添加し、ベーカー・パーキンス混合機中で5分間混合した。次にこれに412gの35重量%TEAOH水溶液を添加し、次に100gの水及び48gの50重量%NaNO水溶液を添加した。3.5時間混合した後、240gの水を混合しながら25分間に亘ってゆっくり添加し、混合物を均一に湿潤させた。次に36gのカオリン粘土粉末を添加し、混合機壁を約60℃に加熱しながらゆっくり混合を続け、混合物の試料を少しとり、カーベル (Carver) プレスで1/32インチ単一孔型に2500~3000psiで通すことにより押出すことができるようになるまで続けた。次にその混合物を1/16インチ多孔型に通して押出し、網に乗せて室温で揮発成分が45%になるまで乾燥した。押出し物中のモル比は次の通りであった。

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0.11$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.17$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0.10$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.3$$

次にこの押出し物をステンレス鋼加圧容器中のテフロン瓶中に入れ、自然発生圧力で150℃〜3.5日間加熱した。次に押出し物を水で洗浄し、真空炉中で一晩120℃で乾燥し、空气中593℃で7時間か焼した。X線回折分析は、押出し物が約90%のβゼオライトであることを示していた。

実施例13

600gのHi-Sil 233に、ベーカー・パーキンス混合機中で18g

NaAlO₂及び38.4gのNaNO₃を添加し、1時間混合した。これに72gのカオリン粘土粉末を添加し、次に600gの40重量%TEAOH水溶液及び12gの50重量%NaOH水溶液を添加した。4時間攪拌を続けた後、110gの水を混合しながらゆっくり添加し、濃厚ペーストを形成した。次に混合機壁を約70℃に加熱し、ゆっくり混合を続け、少量の試料により押し物をカ

ーベルプレスで1500psiで1/32インチ型を通して製造することができるようになるまで続けた。この時点での揮発成分含有量は52%であった。次に混合物を1/16インチ多孔型を通して押し出し、網上に乗せ、室温で揮発成分45%まで乾燥した。押し出し物中のモル比は次の通りであった：

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0.18$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.20$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0.09$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.1$$

押し出し物の約1/4をステンレス鋼加圧容器中のテフロン瓶中に入れ、自然発生圧力で150℃で4日間加熱した。押し出し物の別の試料を同じやり方で、ただし100℃で6日間加熱した。同様なやり方で押し出し物を100℃で6日間加熱した。押し出し物試料を水で洗浄し、真空炉中で一晚乾燥し、空气中593℃で8時間か焼した。X線回折分析により、両方の試料が約100%のβゼオライトとして同定された。両方の試料のSEMによる平均粒径は0.2μより小さかった。両方の押し出し物共2lb/mmを越える破壊強度をもっていた。

実施例14

100gのHi-Sil 233に、1.0gのNaAlO₂及び6.0gのセピオライト粘土粉末を添加した。次に90gの40重量%TEAOH水溶液及び2gの50重量%NaOH水溶液を混合しながら添加した。15分混合した後、11.4gのNaNO₃を15gの水に溶解したものを添加し、さらに2.5時間混合した。この混合物の1/3に5gの水を添加し、約15分間混合した。次に混合物を1/16インチ型を通して押し出した。混合物中のモル比は次の通り

であった：

$$\text{TEA}^+ / \text{SiO}_2 = 0.16$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.18$$

$$\text{Na}^+ / \text{SiO}_2 = 0.11$$

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 160$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 2.9$$

押出し物をステンレス鋼加圧容器中のテフロン瓶中に入れ、自然発生圧力で150℃に3日間加熱した。押出し物を、 NH_4OH でpH10に調節した水で洗浄し、真空炉中で120℃で一晩乾燥し、空气中593℃で8時間か焼した。X線回折分析は、押出し物が主にZSM-12になることを示していた。

実施例15

150gのHi-Sil 233をベーカー・パーキンス混合機中へ入れた。これに6.5gの NaNO_3 、3.0gのカオリン粘土粉末、及び2.2gのアルミナ粉末〔レヘイス (Reheis) F、52.3重量%の Al_2O_3 、47.7重量%の水〕を添加し、5分間混合した。これに、水酸化1, 3, 3, 8, 8-ペンタメチル-3-アゾニアビシクロ〔3.2.1〕オクタン1.4M溶液130gを添加し、次に12gの50重量% NaOH 水溶液を添加し、3時間混合した。更に30gのその有機テンプレート溶液を添加し、25分間に亘って水をゆっくり添加し、均一な湿潤塊 (clumps) が形成されるようにした。混合機の壁を約60℃に加熱し、ゆっくり混合を続けて、混合物の揮発成分含有量を約62%に減少させた。混合物を1/16インチ型に通して押出し、押出し物を空気乾燥して揮発成分含有量を50%にした。モル比は次の通りであった：

$$\text{R} / \text{SiO}_2 = 0.098$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0.16$$

$$\text{Na}^+ / \text{SiO}_2 = 0.10$$

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 3.7$$

押出し物をステンレス鋼加圧容器中のテフロン瓶中に入れ、自然発生圧力で4

日間加熱した。次に押し物を、 NH_4OH を用いてpH10に調節した水で洗浄し、真空炉中で 120°C で一晩乾燥し、空气中 593°C で8時間か焼した。X線回折分析により、SSZ-35と同じ結晶相であることが同定された。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C01B33/18 C01B33/34 B01J29/02 B01J29/28		International Application No. PCT/US 93/12038		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C01B				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	US,A,4 560 542 (H.E. ROBSON) 24 December 1985 cited in the application see claims 1,3,10-13; examples 2-6 ---	1-4, 7-11, 15-18		
A	FR,A,2 130 430 (MOBIL OIL CORPORATION) 3 November 1972 see page 26 - page 27; example 14 ---	22,23, 25,28, 30,31, 38-40		
A	GB,A,2 160 517 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 24 December 1985 cited in the application see examples 2,3,6 --- -/-			
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents :				
<table border="0"> <tr> <td> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 21 April 1994		Date of mailing of the international search report 13. 05. 94		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3118 Patentium 2 NL - 2240 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Brebion, J		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 93/12038

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 094 383 (F.J. DZIERZANOWSKI ET AL.) 18 June 1963 cited in the application see claims ---	22
A	FR,A,2 347 322 (W.R. GRACE & CO.) 4 November 1977 see claim 1 A & GB,A,1 567 856 (W.R. GRACE & CO.) cited in the application ---	22
A	US,A,4 058 586 (C.W. CHI ET AL.) 15 November 1977 cited in the application see abstract -----	22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

 International Application No
 PCT/US 93/12038

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4560542	24-12-85	EP-A- 0184409 JP-A- 61136910	11-06-86 24-06-86
FR-A-2130430	03-11-72	AU-B- 461375 AU-A- 3837972 DE-A, B, C 2212810 GB-A- 1365318 NL-A- 8400167 NL-A- 7203646	07-05-75 02-08-73 02-11-72 29-08-74 01-05-84 20-09-72
GB-A-2160517	24-12-85	FR-A- 2565847 DE-A- 3521675 JP-A- 61014117 NL-A- 8501731	20-12-85 19-12-85 22-01-86 16-01-86
US-A-3094383		NONE	
FR-A-2347322	04-11-77	DE-A- 2715678 GB-A- 1567856 JP-A- 52124000	20-10-77 21-05-80 18-10-77
GB-A-1567856	21-05-80	DE-A- 2715678 FR-A- 2347322 JP-A- 52124000	20-10-77 04-11-77 18-10-77
US-A-4058586	15-11-77	AU-B- 500884 AU-A- 2259177 CA-A- 1067059 DE-A- 2707313 FR-A, B 2342250 JP-C- 1366341 JP-A- 52103391 JP-B- 61028606 NL-A- 7701863	07-06-79 31-08-78 27-11-79 08-09-77 23-09-77 26-02-87 30-08-77 01-07-86 29-08-77

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), CA, FI, JP, KR, R
U